

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 990 423 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

**05.04.2000 Patentblatt 2000/14**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **A61C 13/00**

(21) Anmeldenummer: **99119403.6**

(22) Anmeldetag: **30.09.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **02.10.1998 DE 19845506**

(71) Anmelder:

**Wieland Edelmetalle GmbH & Co.  
75179 Pforzheim (DE)**

(72) Erfinder: **Rübel, Susanne**

**76307 Auerbach (DE)**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte**

**Ruff, Beier, Schöndorf und Mütschele**

**Willy-Brandt-Strasse 28**

**70173 Stuttgart (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich und prothetisches Formteil**

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung erfolgt die Abscheidung mindestens teilweise durch Pulsstrom. Dabei ist die Abscheidung vorzugsweise in einem Zeitraum von weniger als 5 Stunden, insbesondere innerhalb von 1 bis 2 Stunden abgeschlossen. Bei dem Verfahren wird vorzugsweise ein Edelmetall oder eine Edelmetalllegierung, insbesondere Gold oder eine Goldlegierung, abgeschieden. Es kommen insbesondere wässrige Goldsulfid-Bäder zum Einsatz.

EP 0 990 423 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft in erster Linie ein Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich, insbesondere von sog. Dentalgerüsten, mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung sowie prothetische Formteile.

[0002] Es ist bereits seit längerem bekannt, daß eine elektrolytische Metallabscheidung auch mit Pulsstrom, d.h. mit von Pausen unterbrochenen Stromimpulsen, erfolgen kann. Diese Art der Metallabscheidung bezeichnet man auch als Pulse-Plating. Zum Stand der Technik kann hier beispielsweise auf den Band "Pulse-Plating" der Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Leuze-Verlag, Saulgau, 1990, verwiesen werden.

[0003] Die elektrolytische Metallabscheidung mit Pulsstrom wird hauptsächlich zum Aufbringen dünner Metallschichten, beispielsweise auf dem Gebiet der Elektrotechnik und Elektronik eingesetzt. Es ist dabei bekannt, daß gegenüber der Abscheidung mit Gleichstrom durch Pulse-Plating im allgemeinen keine Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit erreicht werden kann.

[0004] Im Dentalbereich werden prothetische Formteile heute standardmäßig auch mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung hergestellt. Man spricht hier vom sog. Galvanoforming. Dabei kommen hauptsächlich Edelmetalle wie Gold zum Einsatz. Die so hergestellten dreidimensionalen Formteile/Formkörper können für die bekannten zahnärztlichen und zahntechnischen Zwecke verwendet werden, insbesondere als sog. Dentalgerüste, auf die dann Keramik oder Kunststoff als Verblendung aufgebracht wird. Auf galvanischem Weg werden auch Formteile hergestellt, die in der Doppelkronen- und Brückentechnik eingesetzt werden. Auch eine direkte Verwendung galvanisch abgeschiedener Formkörper ist möglich.

[0005] Bei den kommerziell einsetzbaren Verfahren und Geräten für das Galvanoforming im Dentalbereich sind vergleichsweise lange Galvanisierzeiten vorgesehen, um einen Formkörper mit ausreichender Schichtdicke zu erhalten. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß an die erhaltene Schicht hohe Qualitätsanforderungen gestellt werden. So ist ein homogener Schichtaufbau und eine möglichst einheitliche Schichtdicke erforderlich, beispielsweise um die für das Aufbringen einer Keramikverblendung notwendige Brennstabilität zu gewährleisten. Auch bzgl. weiterer Eigenschaften wie Porosität, Verschleißfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit u.a. müssen Mindestanforderungen erfüllt sein. Schließlich müssen die abgeschiedenen Schichten gerade im Dentalbereich besonderen ästhetischen Ansprüchen genügen, beispielsweise hinsichtlich des Glanzes oder der Oberflächenbeschaffenheit.

[0006] Dementsprechend liegen die Galvanisierzeiten für die Herstellung üblicher prothetischer Formteile in der Dentaltechnik bei Verwendung üblicher Galvanisierbäder im Bereich vieler Stunden. Beispielsweise betragen die Galvanisierzeiten im Falle eines vielseitig eingesetzten Goldsulfid-Bades der Anmelderin mindestens 5 bis 12 Stunden für die Herstellung üblicher Formkörper wie Inlays, Onlays, Kronen, Brücken und dergleichen.

[0007] Darüber hinaus arbeiten im Dentalbereich offensichtlich alle derzeit bekannten, kommerziell einsetzbaren Verfahren und Geräte für das Galvanoforming mit Gleichstromabscheidung.

[0008] Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Herstellung prothetischer Dentalformteile durch Galvanoforming weiter zu verbessern. Dabei soll insbesondere erreicht werden, daß die Galvanisierzeiten verringert werden können, ohne die Qualität der abgeschiedenen Schichten zu beeinträchtigen. Schließlich sollen durch die Erfindung Dentalprothetikteile zur Verfügung gestellt werden, die mindestens genauso gute Eigenschaften besitzen wie bisher bekannte Dentalprothetikteile.

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und das Dentalprothetikteil mit den Merkmalen der Ansprüche 13 oder 14. Bevorzugte Ausführungen sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 12 bzw. 15 dargestellt. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

[0010] Das eingangs genannte Verfahren zeichnet sich erfindungsgemäß dadurch aus, daß die galvanische Abscheidung durch Pulsstromabscheidung (pulse-plating) erfolgt. Die Pulsstromabscheidung kann dabei nur einen Teilschritt der galvanischen Abscheidung insgesamt bilden, d.h. es erfolgt dann auch mindestens ein Abscheideschritt unter Gleichstrom. Vorzugsweise wird die galvanische Metallabscheidung aber ausschließlich durch Pulsstromabscheidung vorgenommen.

[0011] Die gesamte Galvanisierzeit (Abscheidezeit) beträgt bei der Erfindung vorzugsweise weniger als 5 Stunden, insbesondere weniger als 3 Stunden. Bei weiter bevorzugten Ausführungsformen werden Galvanisierzeiten zwischen 1 Stunde und 2 Stunden erreicht.

[0012] Ein wichtiger Parameter bei der Pulsstromabscheidung ist die prozentuale Pulsdauer, d.h. das Verhältnis der Zeit, in der Strom fließt, zur Gesamtdauer der Abscheidung in Prozent. Diese Größe wird auch als Lastzyklus oder Duty-Cycle bezeichnet. Grundsätzlich sind bei der Erfindung prozentuale Pulsdauern insbesondere zwischen 10 und 99,9 % sinnvoll. Innerhalb dieses Bereiches sind Werte von mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70 %, bevorzugt. Prozentuale Pulsdauern von mindestens 70 % werden insbesondere bei Galvanisierzeiten von weniger als 3 Stunden gewählt.

[0013] Die Form der Stromimpulse ist bei der Erfindung grundsätzlich frei wählbar. Dementsprechend können alle

bekannten Pulsstromformen, wie beispielsweise sinusförmige Pulsströme, bei der Abscheidung eingesetzt werden. Es kann auch mit Hilfe unipolarer oder bipolarer (Umkehrpuls) Pulse gearbeitet werden. Auch Doppelpulse und Mehrfachpulse sowie Pulsüberlagerungen sind möglich. Zwischen einzelnen Stromimpulsen wird die Stromstärke üblicherweise, aber nicht notwendigerweise, auf Null reduziert, d.h. der Strom ausgeschaltet. Bei der Erfindung bevorzugt sind rechteckförmige oder rampenförmige Pulsformen, wobei insbesondere scharf begrenzte rechteckförmige Stromimpulse hervorzuheben sind. Letztere ermöglichen bei kurzen Galvanisierzeiten die Herstellung von Formkörpern mit glatten und glänzenden Oberflächen.

[0014] Die Impulsstromdichte liegt bei der Erfindung üblicherweise zwischen  $0,2 \text{ A/dm}^2$  und  $50 \text{ A/dm}^2$ , wobei innerhalb dieses Bereiches Werte zwischen  $1 \text{ A/dm}^2$  und  $20 \text{ A/dm}^2$  zu nennen sind.

[0015] Besonders bevorzugt sind Impulsstromdichten zwischen  $3 \text{ A/dm}^2$  und  $8 \text{ A/dm}^2$ .

[0016] Die Dauer der Stromimpulse ("Einschaltzeit") und die Dauer der Strompausen ("Ausschaltzeit" bei Pausenstrom 0 oder Zeit mit reduzierter Stromdichte) kann bei der Erfindung variiert werden. Üblicherweise wird die Dauer der Stromimpulse und/oder die Dauer der Strompausen im Mikrosekunden- oder vorzugsweise im Millisekunden-Bereich liegen. Ganz allgemein kann die Dauer der Stromimpulse und die Dauer der Strompausen gleich sein, so daß während gleicher Zeiträume abwechselnd Strom fließt oder kein bzw. ein reduzierter Strom fließt. Grundsätzlich ist es auch möglich, die Dauer der Stromimpulse und/oder die Dauer der Strompausen während der Galvanisierzeit zu variieren, so daß kürzere oder längere Zeiträume, in denen Strom fließt oder kein bzw. reduzierter Strom fließt, aufeinanderfolgen, und dies in regelmäßiger oder unregelmäßiger Folge.

[0017] Die Dauer der Stromimpulse (Einschaltzeit) beträgt vorzugsweise mindestens 1 ms, insbesondere 20 ms bis 100 ms. Die Dauer der Strompausen beträgt vorzugsweise mindestens 1 ms, insbesondere mindestens 4 ms, wobei Ausschaltzeiten von 1 ms bis 20 ms, vorzugsweise 4 bis 12 ms, hervorzuheben sind.

[0018] Der Vollständigkeit halber sei wiederholt, daß es bei der Erfindung um die galvanische Abscheidung metallischer Dentalprothetikteile geht. Dementsprechend versteht es sich, daß das Galvanoforming-Verfahren (und die dazu verwendeten Geräte) u.a. auf die Dimensionen und Abmessungen derartiger Teile abgestellt ist. So besitzen derartige Teile üblicherweise zu beschichtende Oberflächen zwischen  $10 \text{ mm}^2$  und  $400 \text{ mm}^2$ . Innerhalb dieses Bereiches sind Werte von  $30 \text{ mm}^2$  bis  $250 \text{ mm}^2$ , insbesondere  $50 \text{ mm}^2$  bis  $200 \text{ mm}^2$ , zu nennen. Übliche, zu beschichtende Oberflächen von Inlays und Kronen liegen zwischen  $100 \text{ mm}^2$  und  $200 \text{ mm}^2$ . Diese Dimensionen werden bei der Auswahl der beschriebenen Verfahrensparameter wie prozentuale Pulsdauer, Impulsform, Impulsstromdichte und Dauer von Stromimpuls/Strompause berücksichtigt.

[0019] Wie bereits erwähnt, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle üblichen Dentalprothetikteile durch Galvanoforming hergestellt werden. Vorzugsweise werden prothetische Formteile mit einer Dicke von mindestens 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere mit einer Dicke zwischen 150  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$ , durch Pulsstromabscheidung hergestellt. Derartige Dicken sind insbesondere in den Fällen erwünscht, in denen der Formkörper anschließend durch Aufbrennen von Keramik verblendet werden soll. Insbesondere bei anschließender Verblendung mit Kunststoffen können auch geringere Schichtdicken als 100  $\mu\text{m}$  ausreichen.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur, die größer ist als Raumtemperatur, durchgeführt. Insbesondere wird bei der Abscheidung das Galvanisierbad auf Temperaturen größer 30 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 80 °C, erwärmt. Innerhalb des letztgenannten Bereiches sind Temperaturen zwischen 60 °C und 75 °C hervorzuheben. Durch diese Maßnahme wird unterstützt, daß bei der Erfindung eine besonders schnelle Abscheidung möglich ist.

[0021] Bei dem abgeschiedenen Metall, das durch Galvanoforming zu einem (dreidimensionalen) Formkörper aufgebaut wird, kann es sich grundsätzlich um jedes Metall handeln, das sich aus einem Galvanisierbad abscheiden läßt. Im vorliegenden Fall kommen in erster Linie die in der Dentaltechnik üblichen abscheidbaren Metalle in Frage. Hier sind aus der Reihe der Nichteisenmetalle (NEM) die Metalle Nickel, Chrom, Kobalt, Molybdän zu nennen, die für die Dentalmaterialien wie NiCr-Legierungen, Ni-Basislegierungen, CrCoMo-Legierungen zum Einsatz kommen. Vorzugsweise wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Edelmetall oder eine Edelmetalllegierung abgeschieden. Hier kann es sich um die Metalle der Platingruppe und Silber handeln. Insbesondere werden (Rein-)Gold oder eine Goldlegierung abgeschieden.

[0022] Die galvanische Abscheidung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise aus einem sog. Galvanisierbad, welches das abzuscheidende Metall oder die abzuscheidenden Metalle in einer ausreichenden Konzentration enthält. Das abzuscheidende Metall bzw. die abzuscheidenden Metalle liegen dabei in Form von Komplexen vor. Weiter enthalten die Bäder übliche Zusätze wie Hilfsmittel für die Abscheidung, Glanzbildner oder andere. Der Einsatz wässriger Bäder ist bei der Erfindung insbesondere aus Gründen der Handhabbarkeit und des Umweltschutzes bevorzugt.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders gut unter Einsatz eines wässrigen Goldsulfid-Bades durchführen, wobei dieses insbesondere einen basischen pH-Wert aufweist. Dieser pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 8 und 8,5. Ein solches Goldsulfid-Bad ist weitgehend ungiftig.

[0024] Ein derartiges basisches wässriges Goldsulfid-Bad führt bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens

zu Formkörpern mit sehr gleichmäßiger Schichtdicke und geringen inneren Spannungen. Außerdem können sehr glatte, hochglänzende Oberflächen bereitgestellt werden. Diese Vorteile, insbesondere die gleichmäßigen hohen Schichtdicken, werden über die ganze Oberfläche des Formkörpers erreicht, beispielsweise auch an Stellen mit Hinterschneidungen oder konkaven Vertiefungen.

5 **[0025]** Grundsätzlich können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die bereits bekannten galvanischen Bäder, insbesondere die bereits bekannten kommerziell erhältlichen Goldsulfid-Bäder, eingesetzt werden. Um die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens voll zu nutzen, ist es aber bevorzugt, wenn die galvanische Abscheidung aus einem Bad erfolgt, das das abzuscheidende Metall oder die abzuscheidenden Metalle in einer höheren Konzentration enthält als die bisher bekannten üblichen Bäder. Beispielsweise enthalten übliche, zur Abscheidung von Gold oder Goldlegierungen verwendete Goldsulfid-Bäder das Gold in einer Konzentration von bis zu 30 g/l (Gramm pro Liter). Dementsprechend ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn ein dabei verwendetes Goldsulfid-Bad eine Goldkonzentration von mehr als 30 g/l besitzt. Dabei sind Goldkonzentrationen zwischen 40 g/l und 60 g/l weiter bevorzugt. Solche Bäder mit höherer Konzentration lassen sich vom Fachmann ohne weiteres aufgrund einer entsprechenden Umrechnung herstellen, wobei auch geänderte Konzentrationen weiterer Badbestandteile wie Glanzbildner u.a. Berücksichtigung finden können.

**[0026]** Das Aufbringen des Pulsstromes kann bei der Erfindung in beliebiger, dem Fachmann bekannter Weise erfolgen. Dementsprechend umfaßt die Erfindung auch sämtliche Formen gepulster potentiostatischer Abscheidungen, bei denen nicht der Strom, sondern die Spannung mit entsprechenden Puls- und Pausenzeiten variiert wird. Entscheidendes Kriterium ist lediglich, daß die elektrolytische Metallabscheidung "gepulst" erfolgt.

20 **[0027]** Wie beschrieben, umfaßt die Erfindung auch das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Galvanoforming erhältliche prothetische Formteil für den Dentalbereich (Dentalprothetikteil). Dieser Formkörper ist insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Er kann zusätzlich mit Keramik und/oder Kunststoff verblendet sein. Bezüglich der Merkmale und Eigenschaften des erfindungsgemäßen Dentalprothetikteils wird auf die bisherige Beschreibung verwiesen und ausdrücklich Bezug genommen.

25 **[0028]** Weiter umfaßt die Erfindung die Verwendung der Pulsstromabscheidung (pulse-plating) zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich. Auch hier wird ausdrücklich auf die bisherige Beschreibung verwiesen und Bezug genommen.

**[0029]** Die Vorteile der bisher beschriebenen Teile der Erfindung liegen u.a. darin, daß im Vergleich zu den bisher bekannten Galvanoforming-Verfahren eine wesentlich schnellere Abscheidung und damit Herstellung des Formkörpers möglich ist. Der die Abscheidung üblicherweise durchführende Zahntechniker kann damit mehr Zahnersatzteile als bisher herstellen, ohne daß die Qualität der Formkörper beeinträchtigt ist. Ganz im Gegenteil lassen sich offensichtlich Formkörper mit besserem Schichtaufbau und gleichmäßigerer Schichtdicke zur Verfügung stellen als dies bisher möglich war. Dies gilt insbesondere für Formkörper mit komplexer Struktur, d.h. solche, die beispielsweise Hinterschneidungen oder (kleine) konkave Vertiefungen aufweisen. Weiter ist als Vorteil zu nennen, daß die Anwendung des Pulsstromverfahrens beim Galvanoforming eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten zur Verfahrensführung eröffnet. So können Pulsstromdichte, Puls- und Pausenzeiten, Form des Strompulses, prozentuale Pulsdauer und andere Parameter je nach Anwendungsfall ausgewählt und optimiert werden. Dies ist bei einer Gleichstromabscheidung nicht in diesem Ausmaß möglich. So kann beispielsweise das Gefüge eingestellt werden, z.B. durch Auswahl einer mehr oder weniger feinkörnigen Struktur, oder die Oberflächenbeschaffenheit variiert werden. Bei letzterer werden häufig möglichst glatte Oberflächen erwünscht sein. Man kann jedoch bei der Erfindung auch definiert mehr oder weniger raue Oberflächen bereitstellen. Solche rauen Oberflächen können dann von Vorteil sein, wenn der Formkörper nach der Abscheidung verblendet wird. Bei einer solchen Verblendung werden üblicherweise zunächst in einer Vorbehandlung Oberflächenrauigkeiten, beispielsweise durch Partikelbestrahlung, erzeugt. Dadurch wird erreicht, daß das Verblendungsmaterial oder zugehörige sog. Bonder besser haften. Eine derartige Vorbehandlung kann bei der o.g. Herstellung von Formkörpern mit rauher Oberfläche entfallen.

45 **[0030]** Damit werden durch die Erfindung dem Galvanoforming im Dentalbereich, bei dem man sich zuletzt unter Beibehaltung der Gleichstromabscheidung und der vergleichsweise langen Galvanisierzeiten hauptsächlich auf die Optimierung der Galvanisierbäder konzentriert hatte, neue Anwendungsbereiche erschlossen.

**[0031]** Schließlich umfaßt die Erfindung eine Elektrolysezelle, die zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich (Dentalprothetikteile) mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung (Galvanoforming) durch Pulsstrom vorgesehen ist. Insbesondere dient diese Elektrolysezelle zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper. Der Inhalt der Ansprüche 17 bis 22 wird ebenfalls durch Bezugnahme zum Inhalt der Beschreibung gemacht.

55 **[0032]** Nach der Erfindung weist die Elektrolysezelle (neben anderen, für ihre Funktion notwendigen oder zweckmäßigen Bauteilen) eine äußere Anode auf. Diese ist derart ausgebildet, daß sie eine oder mehrere Kathoden mindestens teilweise, vorzugsweise im wesentlichen vollständig umschließt, und zwar längs einer der Kathode bzw. die Kathoden einschließenden Umfangslinie. Die äußere Anode ist mit anderen Worten derart ausgebildet, daß sich die Kathode oder die Kathoden "innerhalb" der Anode befinden. Bei den Kathoden handelt es sich um die Teile, die bei der Elektro-

lyse innerhalb der Elektrolysezelle angeordnet werden, um mit dem Metall oder den Metallen beschichtet zu werden, im vorliegenden Fall also beispielsweise um die präparierten Zahnstümpfe.

[0033] Die äußere Anode kann, solange die obengenannte Bedingung erfüllt ist, grundsätzlich jede beliebige Gestalt aufweisen. Dementsprechend können die äußeren Anoden beliebige Umfangslinien definieren, beispielsweise sternförmige, rechteckige, quadratische oder ellipsenförmige Umfangslinien. Bevorzugt ist eine äußere Anode, die zu einer im wesentlichen kreisförmigen Umfangslinie führt. Dementsprechend wird bei einer bevorzugten Ausführung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle eine zylindermantelförmige äußere Anode verwendet. Vorzugsweise kann es sich bei der zylindermantelförmigen äußeren Anode um ein sog. Anodennetz handeln, d.h. eine zylindermantelförmige Anode mit durchbrochender Struktur.

[0034] Die äußere Anode, die die Kathode oder die Kathoden in ihrem Inneren teilweise oder vollständig einschließt, kann einteilig aufgebaut sein wie die erwähnte zylindermantelförmige Anode. Die äußere Anode kann jedoch auch längs der Umfangslinie aus mehreren Anodenteilen bestehen. So ist es beispielsweise bei einer in einer kreisförmigen Umfangslinie resultierenden Anode möglich, diese aus zwei Anodenteilen mit halbkreisförmigem Querschnitt oder aus vier Anodenteilen mit viertelkreisförmigem Querschnitt auszubilden. Bei derartigen Ausführungen mit mehrteiliger äußerer Anode können zwischen den einzelnen Anodenteilen Zwischenräume verbleiben, die von der Badflüssigkeit eingenommen werden.

[0035] Die beschriebene erfindungsgemäße Elektrolysezelle umfaßt vorzugsweise eine weitere innere Anode, die (wie die Kathoden) innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeordnet ist. Diese Anordnung erfolgt vorzugsweise derart, daß sich die Kathoden im Bereich zwischen der äußeren und der inneren Anode befinden.

[0036] Die innere Anode kann im Prinzip jede beliebige Form oder Gestalt aufweisen. Dementsprechend kann sie auch wie die äußere Anode ausgebildet sein, vorzugsweise auch zylindermantelförmig. Dies bedeutet, daß es sich auch bei der inneren Anode um ein Anodennetz handeln kann, das mit entsprechend kleinerem Durchmesser innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeordnet ist. Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich bei der inneren Anode um einen Anodenvollstab.

[0037] Die innere Anode kann innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie bzgl. der Kathode oder der Kathoden im Prinzip beliebig angeordnet sein. So können sich in dem Fall, daß in der Elektrolysezelle nur eine Kathode vorgesehen ist, diese Kathode und die innere Anode gegenüberliegen. Dabei sind Kathode und innere Anode vorzugsweise symmetrisch in Bezug auf einen Mittelpunkt angeordnet, welcher durch die Umfangslinie der äußeren Anode definiert ist. Bei Ausführungen der Elektrolysezelle, bei denen mehrere Kathoden vorgesehen sind, ist die innere Anode vorzugsweise zentrisch innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeordnet. Dies hat den Vorteil, daß die Kathoden zwischen äußerer Anode und innerer Anode symmetrisch angeordnet werden können.

[0038] In Weiterbildung sind bei der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle Abschirmelemente vorgesehen, die insbesondere als rohroder ringförmige Elemente ausgebildet sind. Diese Abschirmelemente sind zwischen der äußeren Anode und den Kathodenteilen und/oder zwischen der inneren Anode und den Kathodenteilen angeordnet. Durch diese Abschirmelemente wird verhindert, daß die zu beschichtenden Kathoden, insbesondere bei hohen Konzentrationen des abzuscheidenden Metalls im Elektrolysebad, zu nahe an den Anoden angeordnet sind. Bei Verwendung von rohr- oder ringförmigen Abschirmelementen ist dabei ein Stoffaustausch nur über das obere und/oder untere offene Ende der entsprechenden Bauteile möglich.

[0039] Die genannten Abschirmelemente sind vorzugsweise aus Kunststoff, insbesondere aus Teflon, gefertigt.

[0040] Die beschriebenen Merkmale und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den Unteransprüchen und der Zeichnung. Hierbei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 die schematische Darstellung eines Einsatzteils mit äußerer und innerer Anode für eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle, und

Fig. 2 eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle.

[0041] Das in Fig. 1 lediglich schematisch dargestellte Einsatzteil 1 für eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle besitzt ein flächiges Oberteil 2 nach Art eines Deckels. Dieses Oberteil 2 ist zum Aufsetzen oder Einsetzen des Einsatzteiles 1 in eine Elektrolysezelle vorgesehen. In einem üblichen Fall kann die Elektrolysezelle dann aus einem Becherglas und dem Einsatzteil 1 sowie weiteren Zubehörteilen bestehen.

[0042] Das Einsatzteil 1 weist mindestens zwei langgestreckte Halteelemente 3 auf, an denen eine äußere Anode 4 in Form eines zylindermantelförmigen Netzes aus platinisiertem Titan befestigt ist. Die Halteelemente 3 dienen dabei gleichzeitig als Zuleitung. Die äußere Anode 4 definiert eine kreisförmige Umfangslinie und einen innerhalb der äußeren Anode 4 gebildeten Innenraum.

[0043] Unmittelbar innerhalb der äußeren Anode 4 ist ein ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 5 aus

Teflon vorgesehen, das die äußere Anode 4 jedoch vorzugsweise nicht berührt.

[0044] In dem von der äußeren Anode 4 (und dem Abschirmelement 5) begrenzten Innenraum ist ein weiteres ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 6, ebenfalls aus Teflon, zu erkennen. Dieses Abschirmelement 6 ist im Innenraum außermittig angeordnet. Im Inneren des Abschirmelementes 6 befindet sich eine in Fig. 1 nicht dargestellte innere Anode in Form eines Anodenstabes. Diese ist ebenfalls aus platinisiertem Titan aufgebaut.

[0045] Dem Abschirmelement 6 und damit auch der inneren Anode gegenüber ist eine durch das Oberteil 2 des Einsatzteiles 1 geführte Zuleitung 7 für ein in Fig. 1 nicht dargestelltes Kathodenteil zu sehen. Vor der Elektrolyse wird an dieser Zuleitung 7 beispielsweise der präparierte und zu beschichtende Zahnstumpf befestigt.

[0046] Schließlich zeigt Fig. 1 eine weitere Zuleitung 8 für die äußere Anode 4 und die innerhalb des Abschirmelementes 6 angeordnete innere Anode. Weitere übliche Bauteile einer Elektrolysezelle sind in Fig. 1 nicht dargestellt. Bei solchen Bauteilen kann es sich beispielsweise um Temperaturfühler, Rührer, Dichtungen, Schutzringe und dergleichen handeln.

[0047] Fig. 2 zeigt eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle. Dabei weist die Elektrolysezelle 11 ein Becherglas 12 auf, das mit einer notwendigen oder zweckmäßigen Menge an Galvanisierbad gefüllt ist. Innerhalb dieses Becherglases 12 ist in Fig. 2 eine zylindermantelförmige äußere Anode 13 zu erkennen, die eine kreisförmige Umfangslinie definiert. Bei dieser äußeren Anode 13 kann es sich beispielsweise um ein platinisiertes Titanetz handeln. In dem durch die äußere Anode 13 begrenzten Innenraum befindet sich benachbart zu der äußeren Anode 13 ein ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 14 aus Teflon.

[0048] Weiter zeigt Fig. 2 ein weiteres, ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 15, das im genannten Innenraum außermittig angeordnet ist. Innerhalb dieses Abschirmelementes 15 befindet sich eine innere Anode 16, die in Form eines Stabes aus Vollmaterial ausgebildet ist.

[0049] Dem Abschirmelement 15 und der inneren Anode 16 (symmetrisch) gegenüberliegend ist ein als Kathodenteil 17 dienender Zahnstumpf vorgesehen, der mit Hilfe des Galvanisierbades beispielsweise mit Gold zu einem Dentalprothetikteil beschichtet werden soll.

## Beispiele

[0050] Bei den folgenden drei Anwendungsbeispielen wird jeweils ein mit Keramik verblendbares (brennstabiles) Dentalprothetikteil nach dem erfindungsgemäßen Galvanoforming-Verfahren hergestellt. Das Dentalprothetikteil besitzt dabei jeweils die Form einer (Galvano-)Krone.

[0051] In allen drei Fällen wird zunächst vom sog. Meistermodell ein Duplikat des betreffenden Zahnstumpfes hergestellt. Dieser Dubliervorgang erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Weise, beispielsweise unter Verwendung von Gips. Anschließend wird der bei der Abscheidung als Kathode geschaltete Zahnduplikatstumpf mit einer Zuleitung (z.B. Kupferstab) versehen und beispielsweise mit einem Leitsilberlack leitfähig gemacht.

[0052] Die zur Abscheidung verwendete Apparatur ist weitgehend wie in den Figuren dargestellt aufgebaut und besteht aus einem beheizbaren Magnetrührer der Firma Heidolph (Typ MR 3003), einem Temperaturfühler der Firma Heidolph (Typ EKT 3000) und einer für die Pulsstromabscheidung geeigneten Strom-/Spannungsquelle (Potentiostat/Galvanostat Modell 263A der Firma EG & G). Als Elektrolysezelle wird ein 100 ml-Becherglas mit Abdeckung sowie passendem Magnetrührstab verwendet. Die Anode besteht aus zwei Anodenteilen, nämlich einem zylindermantelförmigen Netz aus platinisiertem Titan und einen im vom Netz gebildeten Innenraum zentrisch angeordneten Anodenstab, ebenfalls aus platinisiertem Titan. Zur Abschirmung des Kathodenteils oder der Kathodenteile werden zwischen Netz und Kathodenteil bzw. Kathodenteil und Stab konzentrisch ein Teflonring (größerer Durchmesser) bzw. ein Teflonrohr (kleinerer Durchmesser) eingesetzt.

[0053] Bei allen drei Anwendungsbeispielen wird als Galvanisierbad ein wässriges Goldsulfid-Bad mit basischen pH-Wert benutzt. In den Anwendungsbeispielen 1 und 2 wird ein Goldbad mit einer Goldkonzentration von 48 g/l in einer Badmenge von 40 ml eingesetzt, das in einer dem Fachmann bekannten Weise aus einem Goldbad niedrigerer Konzentration, beispielsweise dem in Anwendungsbeispiel 3 genutzten Bad, abgeleitet ist. Bei Anwendungsbeispiel 3 wird ein AGC®-Goldbad der Anmelderin mit einer Goldkonzentration von 30 g/l (Artikel-Nr. 6781) in einer Badmenge von 50 ml verwendet. In allen drei Fällen wird ein AGC®-Glanzzusatz der Anmelderin zugegeben, bei den Anwendungsbeispielen 1 und 2 Glanzzusatz Artikel-Nr. 6624 (4-fach konzentriert) in einer Menge von 3 ml pro Kathodenteil, im Fall von Anwendungsbeispiel 3 Glanzzusatz Artikel-Nr. 6674 in einer Menge von 4 ml pro Kathodenteil.

[0054] Die Galvanisierungsbedingungen bei den drei Anwendungsbeispielen waren wie folgt:

Anwendungsbeispiel 1

[0055]

Galvanisierzeit:	2 Stunden
Galvanisiertemperatur:	ca. 70 °C
rechteckige Pulsform Pulsstromdichte	3,6 A/dm <sup>2</sup>
prozentuale Pulsdauer:	86 %
Dauer der Strompulse:	24 ms
Dauer der Strompausen:	4 ms

Anwendungsbeispiel 2

[0056]

Galvanisierzeit:	1 stunde
Galvanisiertemperatur:	ca. 70 °C
rechteckige Pulsform Pulsstromdichte	7,3 A/dm <sup>2</sup>
prozentuale Pulsdauer:	88 %
Dauer der Strompulse:	24 ms
Dauer der Strompausen:	4 ms

Anwendungsbeispiel 3

[0057]

Galvanisierzeit:	4 Stunden
Galvanisiertemperatur:	ca. 70 °C
rechteckige Pulsform Pulsstromdichte	1,6 A/dm <sup>2</sup>
prozentuale Pulsdauer:	88 %
Dauer der Strompulse:	72 ms
Dauer der Strompausen:	12 ms

[0058] In allen drei Anwendungsbeispielen wurden goldfarbene, hochglänzende Galvanokronen mit extrem glatter Oberfläche erhalten. Die Schichtdicke von ca. 200 µm ist über die gesamte Galvanokrone hinweg sehr gleichmäßig mit einwandfreiem Schichtaufbau. Das jeweilige Gefüge ist ebenfalls sehr gleichmäßig mit feinkörniger Struktur, frei von Blasen und Löchern. Alle drei Galvanokronen sind bei der keramischen Verblendung brennstabil.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich, insbesondere von Dentalgerüsten, mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung mindestens teilweise, vorzugsweise vollständig durch Pulsstromabscheidung (pulse-plating) erfolgt.

## EP 0 990 423 A1

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung in einem Zeitraum von weniger als 5 Stunden, vorzugsweise weniger als 3 Stunden, abgeschlossen ist, wobei vorzugsweise die galvanische Abscheidung innerhalb von 1 bis 2 Stunden abgeschlossen ist.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die prozentuale Pulsdauer, bezogen auf die Gesamtdauer der Abscheidung, mindestens 50 %, insbesondere mindestens 70 %, beträgt.
- 10 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß rechteckförmige oder rampenförmige Stromimpulse, insbesondere scharf begrenzte rechteckförmige Stromimpulse vorgesehen sind.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Impulsstromdichte zwischen  $0,2 \text{ A/dm}^2$  und  $50 \text{ A/dm}^2$ , vorzugsweise zwischen  $3 \text{ A/dm}^2$  und  $8 \text{ A/dm}^2$ , beträgt.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Stromimpulse und/oder der Strompausen im Millisekunden-Bereich vorgesehen ist, wobei vorzugsweise die Dauer der Stromimpulse mindestens 1 ms, vorzugsweise 20 ms bis 100 ms, beträgt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Strompausen mindestens 1 ms, vorzugsweise 4 ms bis 12 ms, beträgt.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das prothetische Formteil mit einer Dicke von mindestens 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise mit einer Dicke zwischen 150  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$ , abgeschieden wird.
- 35 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Edelmetall oder eine Edelmetalllegierung, insbesondere Gold oder eine Goldlegierung, abgeschieden wird.
- 40 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung aus einem wässrigen Bad erfolgt.
- 45 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung aus einem Goldsulfid-Bad erfolgt.
- 50 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung aus einem Bad erfolgt, das das abzuscheidende Metall in einer höheren Konzentration enthält als übliche Bäder, wobei vorzugsweise ein Goldsulfid-Bad eine Goldkonzentration von mehr als 30 g/l, vorzugsweise eine Goldkonzentration zwischen 40 g/l und 60 g/l besitzt.
- 55 13. Prothetisches Formteil für den Dentalbereich, insbesondere Dentalgerüst, erhältlich nach dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12.
14. Prothetisches Formteil für den Dentalbereich, insbesondere Dentalgerüst, hergestellt nach dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12.
15. Prothetisches Formteil nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Keramik und/oder Kunststoff verblendet ist.
16. Verwendung der Pulsstromabscheidung (pulse-plating) zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich, vorzugsweise gekennzeichnet durch mindestens eines der Merkmale der Ansprüche 1 bis 12.
17. Elektrolysezelle zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung durch Pulsstrom, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, umfassend eine äußere Anode (13), die derart ausgebildet ist, daß sie die mindestens eine mit Metall zu beschichtende Kathode (17), die in der Elektrolysezelle anordenbar ist, mindestens teilweise, vorzugsweise im wesentlichen vollständig, entlang einer die Kathode einschließenden Umfangslinie umschließt.
18. Elektrolysezelle nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Anode entlang der Umfangslinie mehrerer Anodenteile aufweist.

**EP 0 990 423 A1**

19. Elektrolysezelle nach Anspruch 17 oder Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Anode zylinder-  
mantelförmig ist.
- 5 20. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 17 bis 19, umfassend eine weitere innere Anode (16), die innerhalb der  
von der äußeren Anode (13) definierten Umfangslinie angeordnet ist, vorzugsweise derart, daß sich die Kathode  
(17) zwischen der äußeren und der inneren Anode befindet.
- 10 21. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der inneren Anode  
(16) um einen Anodenstab handelt, der vorzugsweise zentrisch innerhalb der von der äußeren Anode definierten  
Umfangslinie angeordnet ist.
- 15 22. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der äußeren  
und/oder inneren Anode und der mindestens einen Kathode Abschirmelemente (14, 15) vorgesehen sind, wobei  
diese Abschirmelemente vorzugsweise als rohr- oder ringförmige Elemente ausgebildet sind, und wobei vorzugs-  
weise die Abschirmelemente aus Kunststoff, insbesondere aus Teflon, gefertigt sind.

20

25

30

35

40

45

50

55

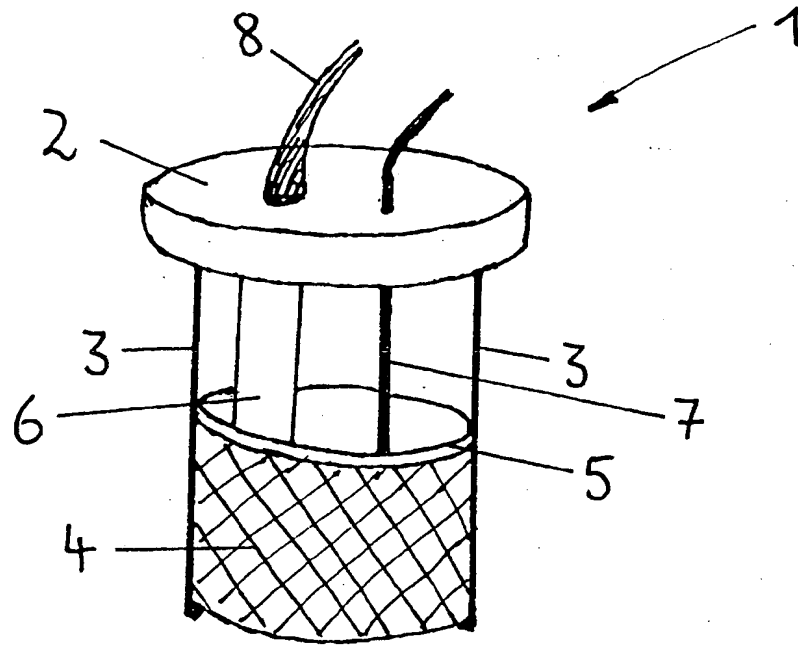


Fig. 1

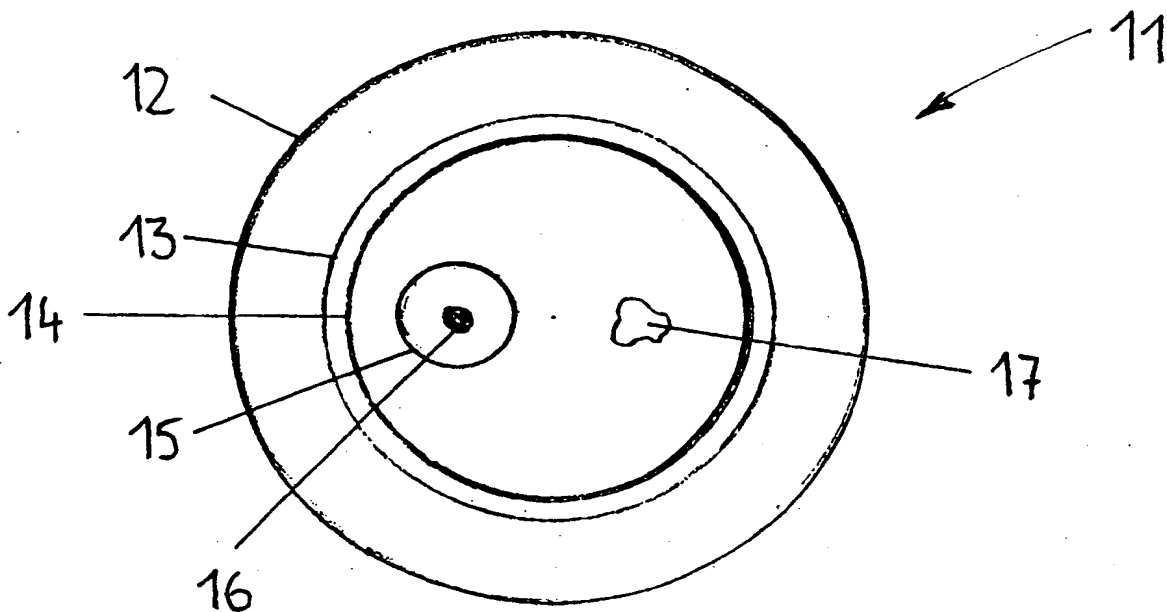


Fig. 2



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 9403

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 820 387 A (YAMASHITA ATSUSHI ET AL) 11. April 1989 (1989-04-11) * Spalte 7, Zeile 16-24 * * Spalte 7, Zeile 45-54 * * Abbildung 1 *	1,4-10, 13-16	A61C13/00
A	* Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 12 *	11,12, 17-22	
X	US 5 316 650 A (TESK JOHN A ET AL) 31. Mai 1994 (1994-05-31) * Spalte 2, Zeile 51-68 * * Spalte 4, Zeile 1-7 *	1	
A	WO 92 07977 A (GRAMM GERHARD) 14. Mai 1992 (1992-05-14) * Seite 4, Zeile 3-23 * * Abbildungen 1,2 *	1-22	
A	US 4 488 940 A (WISMANN HORST) 18. Dezember 1984 (1984-12-18) * Spalte 4, Zeile 3-13 * * Abbildung 3 *	1-22	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			A61C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>9. Februar 2000</b>	Prüfer <b>Chabus, H</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (Pd0303)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 9403

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4820387 A	11-04-1989	JP 2592246 B	19-03-1997
		JP 63252146 A	19-10-1988
		AU 597205 B	24-05-1990
		AU 1352988 A	13-10-1988
		BE 1002143 A	31-07-1990
		CH 675820 A	15-11-1990
		DE 3809435 A	20-10-1988
		FR 2613612 A	14-10-1988
		GB 2203451 A,B	19-10-1988
US 5316650 A	31-05-1994	KEINE	
WO 9207977 A	14-05-1992	AT 112329 T	15-10-1994
		DE 59103135 D	03-11-1994
		EP 0555263 A	18-08-1993
US 4488940 A	18-12-1984	DE 3218300 A	17-11-1983
		AT 27093 T	15-05-1987
		EP 0094615 A	23-11-1983
		JP 1689707 C	27-08-1992
		JP 3048819 B	25-07-1991
		JP 58209345 A	06-12-1983

EPO FORM P441

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82